

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

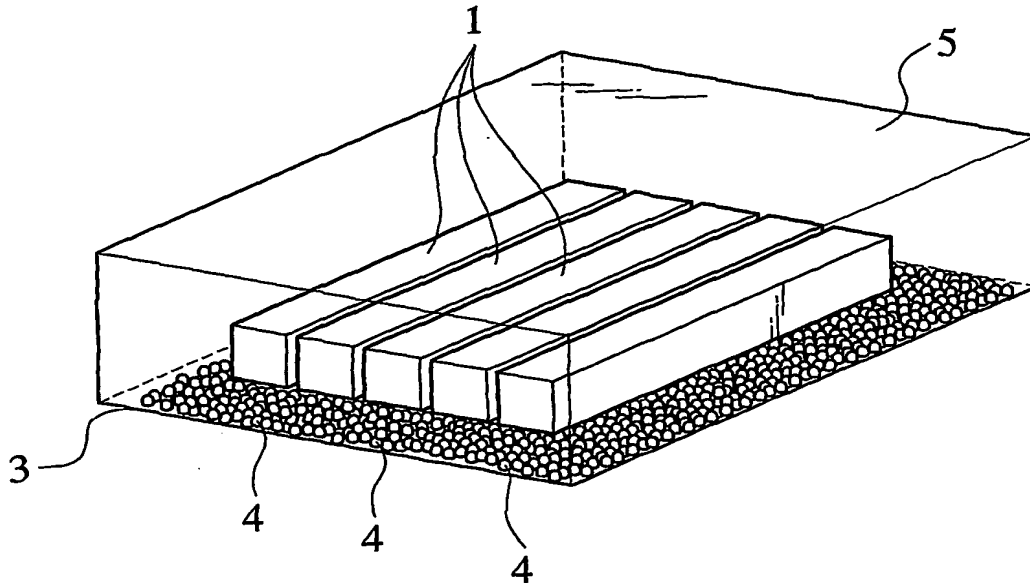
(10) 国際公開番号
WO 2004/058663 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/64 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016378 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊藤 勲 (ITO, Isao) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山本 良則 (YAMAMOTO, Yoshinori) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 室井 ゆみ (MUROI, Yumi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-376960
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
(74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC STRUCTURE

(54) 発明の名称: セラミックス構造体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a ceramic structure comprises a step wherein a silicon carbide powder material added with a silicon metal and an organic binder is mixed and kneaded to prepare a body paste, a step wherein a green body is formed by shaping the thus-obtained body paste, a step wherein the green body is calcinated, and a step wherein the calcinated body (1) is placed on a layer composed of a fire-resistant fired powder (4) containing silicon metal and fired. Consequently, evaporation of silicon metal from the fired body can be suppressed, and the resulting fired body is prevented from adhering to the fire-resistant fired powder (4).

(57) 要約: 本発明のセラミックス構造体の製造方法は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して坯土を形成する工程と、得られた坯土を成形し成形体を形成する工程と、その成形体を仮焼成する工程と、その仮焼成後の成形体(1)を金属珪素を含有する耐火性焼成粉末(4)

[続葉有]

WO 2004/058663 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

セラミックス構造体の製造方法

技術分野

この発明は、例えば、自動車排気ガス浄化用のフィルタや
5 触媒の担体等に使用されるハニカム構造体の構成要素である
セラミックス構造体の製造方法に関する。

背景技術

この種のセラミックス構造体としては、耐火性材料である
10 炭化珪素粒子を金属珪素で結合した構造(以下、「S i 結合 S
i C 構造」という)を持つセラミックス材料からなるハニカ
ム構造体が知られている(日本出願特開 2002-201082 号公報)。

これらの S i 結合 S i C 構造は、炭化珪素粉末原料に、金
属珪素とバインダを添加し混合および混練して得られた坏土
15 を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の
バインダを除去した後、焼成することにより製造されている。
例えば、最終製品がハニカム構造体の場合には、坏土をハニ
カム形状に成形し焼成する。

具体的に、この製造方法では、原料として、炭化珪素粉末
20 を使用し、これに金属珪素と、メチルセルロース、ヒドロキ
シプロピルメチルセルロース、界面活性剤、および水からな
る有機バインダを添加して、混練機で混練し、可塑性坏土を
得る。その後、土練機でさらに混練して坏土に成形し、さら
に押出成形機で、複数の貫通孔を持つハニカム形状に成形す
25 る。次に、このハニカム成形体に、マイクロ波および熱風を
あてて乾燥し、所定の寸法に切断する。

その後、ハニカム構造の乾燥体の各貫通孔のいずれか一方
の開口部を炭化珪素原料をスラリー化したもので封じる(「目
封じ」工程)。この目封じの位置は、乾燥体の両端面で、互い

違いになるように行う。すなわち、各端面で、貫通孔の開口部と封止部が互い違いに配置されるように調整する。

さらに、目封じ後の乾燥体は、焼成炉内に配置されて、仮焼および焼成が行われる。仮焼では、成形体中の有機バインダが除去され、焼成では、炭化珪素粒子同士がその粒子表面の一部において金属珪素により結合された、Si結合SiC構造を有する多孔質のセラミックス構造体が形成される。

得られたハニカム構造体等のセラミックス構造体を複数個結合し、さらに所定形状に研削して製品化される。

上記製造方法において、仮焼とそれに続く焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行っても良く、また、同一炉での連続工程としても良い。

また、焼成工程において、耐火性粒子（炭化珪素粉末）が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、焼成の際の焼成温度は1400℃以上とする。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。但し、1800℃を越える温度では、金属珪素の蒸発が進んで、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては、1400～1800℃に設定する。

また、焼成の雰囲気については、耐火性粒子の種類によって選択され、炭化珪素をはじめとする炭化物の粒子等、高温での酸化もしくは窒化が懸念されるものについては、少なくとも酸化もしくは窒化が始まる温度以上の温度域においては、N₂以外のAr等の不活性雰囲気とする。

そして、焼成を行う際は、図1に示すように、乾燥体11と同一セラミックス材料からなるセラミックス成形板（「トチ」とも云う）12を炉材13上に載置し、このセラミックス成形板12上に、仮焼後の成形体11を載置して焼成を行

う。なお、同図において、ハニカム構造は図示を省略している。

しかしながら、従来の Si 結合 SiC 構造を有するセラミックス構造体を製造方法においては、特にその焼成工程で、
5 以下のような課題を有していた。

すなわち、上述する製造方法では、焼成後、焼成品と焼成品が載置されたセラミックス成形板とが金属珪素等の結合成分の存在により、強固に接着する虞があった。接着した焼成品とセラミックス成形板とがこのように強固に接着すると、
10 両者を剥離する際、焼成品が破損するという不具合が生じることがあった。

また、焼成中、成形体からの金属珪素の蒸発が生じるため、焼成品の表面に金属珪素が析出して変色するばかりでなく、焼成品の熱伝導率および強度が低下する虞があり、これらに
15 起因して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を招いていた。

一方、Si 結合 SiC 構造のセラミックス材料以外のセラミックス焼結体材料の製造方法については、セラミックス成形体をセラミックス粉体上に載置し焼成する方法が、日本出願特開平 7-278608 号公報、及び日本出願特開平 10-251073 号公報に開示されている。しかしながら、これらの方法は、主に焼結体の変形を防止することを目的としたものであり、上述する Si 結合 SiC 構造のセラミックス材料を作製する場合に生じる焼成工程での課題について何ら示唆するもので
25 はない。

発明の開示

本発明の目的は、焼成後の焼成品の破損を抑制するとともに、焼成中の焼結体からの金属珪素の蒸発に伴う焼結体の特

性劣化を抑制できる Si 結合 Si C 構造を有するセラミックス構造体の製造方法を提供することである。

5 本発明の一態様によるセラミックス構造体の製造方法は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し、混合および混練して坏土を形成する工程と、得られた坏土を成形し、成形体を形成する工程と、成形体を仮焼成する工程と、仮焼成後の成形体を、金属珪素を含有する耐火性焼成粉末で形成される層の上に載置した状態で、焼成を行う工程とを有する。

10 上記本発明の態様によるセラミックス構造体の製造方法によれば、得られる焼成体と耐火性焼成粉末との接着力を抑制できる。仮に焼成体に耐火性焼成粉末が接着しても、粉末の接着面積が小さく、接着力が弱いため、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。したがって、歩留まりの向上を図ることができる。

15 また、焼成中の高温により、成形体および耐火性焼成粉末の両方から炉内に金属珪素が蒸発するが、成形体からの蒸発量よりも表面積の大きい耐火性焼成粉末からの蒸発量の方が多いため、結果的に成形体からの金属珪素の蒸発量を抑制することができる。したがって、成形体からの金属珪素の蒸発に起因する熱伝導率や強度の低下及び変色を防止できる。

20 上記本発明の態様によるセラミックス構造体の製造方法において、耐火性焼成粉末は、焼成で得られる焼成体と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉碎物であってもよい。この場合、耐火性焼成粉末を、上記セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体そのものを粉碎して作製してもよいし、セラミックス構造体の製造方法とは別の他の製造方法で得られる焼成体を粉碎して作製してもよい。

25 また、耐火性焼成粉末の粒径は 0.05 ~ 1 mm であるこ

とが好ましい。粒径を上記範囲内に設定することで、粉末同士の凝集および焼成体への接着をより効果的に抑制できる。

また、耐火性焼成粉末は、フロー式粒子像分析により求められる下式で示される円形度を0.5以上することが好まし

5 い。

円形度 = (粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長) / (測定された粒子の周長)。

粉末の円形度が0.5以上の場合は、粉末の形状が丸みを帯びているため、粉末の被焼成体への食い込みが抑制される。
10 これにより焼成体と粉末との接着力が軽減され、焼成体に接着した粉末は容易に払い落とすことができる。

さらに、焼成時の耐火性焼成粉末で形成される層の厚さが1mm以上であることが好ましい。層の厚みが1mm以上あることで、粉末の個々の粒子が自在に移動することが可能となる。このため被焼成体の焼成中の収縮に対しても粉末が自在に追従できるので、粉末と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果を大きくできる。その結果、焼成体にクラックが発生するのを阻止できる。

また、耐火性焼成粉末に対する金属珪素の重量組成比は1
20 0～30%であることが好ましい。この場合、焼成中、耐火性焼成粉末からの金属珪素の蒸発が充分に得られることになり、これにより被焼成体からの金属珪素の蒸発を抑制することができる。この結果、焼成体の表面への金属珪素の析出をも抑制することができ、ひいては焼成体の特性の劣化及び変色を抑制することができる。
25

図面の簡単な説明

図1は、従来のセラミックス構造体の製造方法における焼成条件を示す焼成炉内の概略断面図である。

図 2 は、本発明の一実施形態としてのセラミックス構造体の製造方法における焼成条件を示す焼成炉内の概略透視斜視図である。

図 3 は、図 2 の概略断面図である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態に係るセラミックス構造体の製造方法は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して坯土を形成する工程と、この坯土を所定形状に成形する工程と、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去する工程と、仮焼後の成形体を焼成する工程とを有する。そして、仮焼と焼成の内少なくとも焼成工程において、金属珪素を含有する耐火性焼成粉末の層の上に仮焼後の成形体を載置して焼成を行うことを主な特徴とする。

15

このセラミックス構造体において、金属珪素は、焼成中に溶けて炭化珪素粒子の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担っており、Si 結合 SiC 構造を構成している。したがって、本実施の形態の製造方法によれば、Si 結合 SiC 構造を有する多孔質のセラミックス構造体を製造することができる。

20

炭化珪素は、耐熱性が高いので、例えば、蓄積パティキュレートの熱処理時にしばしば高温に晒されるDPF（ディーゼルパティキュレートフィルター）等に好適に適用されるものである。セラミックス構造体における炭化珪素粉末原料の平均粒径は、本製造方法にて最終的に得られるセラミックス構造体がハニカム構造体の場合、例えばハニカム構造体の平均細孔径の2～4倍とする。

25

セラミックス構造体における金属珪素の適切な添加量は、

炭化珪素粉末原料の粒径や粒子形状によっても変わるが、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対して5～50重量%の範囲内とする。このときの金属珪素の平均粒径は、例えば炭化珪素粉末原料の平均粒径の50%以下とする。

- 5 炭化珪素粒子を骨材として、金属珪素及び必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として1種以上の有機バインダを、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、例えば外配で2重量%以上添加する。すなわち、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計重量を100とすると、有機バインダを2以上添加する。外配で30重量%を越える有機バインダの添加は、仮焼成後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。
- 10

- 使用する有機バインダの種類は、特に限定されることはないが、具体的にはヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコール、等を挙げることができる。
- 15

- また、ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加してもよい。造孔剤の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で30重量%以下とする。
- 20

- 使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはグラファイト、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、等を挙げることができる。造孔剤は、目的に応じて1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。
- 25

以上に述べた原料を常法により混合及び混練して得られた

坏土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。

次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去（脱脂）した後、焼成を行う。仮焼は、金属珪素が溶融する温度より低い温度で実施される。具体的には150
5 ~ 700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気（大気）でもよいが、成形体中に有機バインダが多く含まれる場合には、仮焼中に
10 それ等が燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N₂、Ar等の不活性雰囲気で行う。

仮焼とそれに続く焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また同一炉での連続工程としてもよい。焼成では、炭化珪素粒子が金属珪素で結合される組織を得るために、金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、焼成は、N₂以外のAr等の不活性雰囲気中で1400~1800℃で行う。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。

このとき、仮焼と焼成のうち少なくとも焼成は、金属珪素
20 を含有する耐火性焼成粉末からなる層（支持層）の上に成形体を載置して行う。

図2および図3は、本実施の形態の焼成炉内の状態を示す概略図である。炉材3上に耐火性焼成粉末4の層が形成されており、この層の上に適宜の大きさに切断された仮焼後の成形体（被焼成体）1が載置されている。また、これらはさや
25 5により覆われている。焼成は、この状態で炉内の雰囲気をN₂以外のAr等の不活性雰囲気にして行う。仮焼と焼成とが、同一炉での連続工程の場合は、仮焼後に仮焼時の雰囲気からN₂以外のAr等の不活性雰囲気へのガス置換を行った

後、焼成が行われる。

耐火性焼成粉末は、耐火性粒子原料に金属珪素と有機バインダとを添加して混合及び混練することによって坯土を得、この坯土を適宜焼成後、粉碎したものである。耐火性粒子原料としては、酸化物系では Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、炭化物系では SiC 、窒化物系では Si_3N_4 、 AlN 、その他ムライト等の粒子を用いることができる。

この焼成条件では、得られる焼成体（成形体1の焼成品）に耐火性焼成粉末4が接着しても、粉末4は接着面積が小さく、接着力が弱いため、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

また、焼成中の高温により、成形体1および耐火性焼成粉末4の両方から金属珪素が蒸発するが、このときの蒸発量は、成形体1よりも表面積の大きい耐火性焼成粉末4の方が多くなり、結果的に成形体1からの蒸発量を抑制することができる。

以上のように、本実施の形態に係る製造方法によれば、 Si 結合 SiC 構造を有するセラミックス構造体特有の課題を解消することができる。

すなわち、焼成体に接着した耐火性焼成粉末4の払い落としが容易で、焼成後の焼成品の破損を極力抑制することができるので、歩留まりの向上を図ることができる。さらに、成形体1からの金属珪素の蒸発量が抑制されることにより、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色が抑制されるため、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を防止することができる。

また、耐火性焼成粉末4は、焼成で得られる焼成体（成形体1の焼成品）と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉碎物で形成することができる。すなわち、この条件で得

られる耐火性焼成粉末 4 は、S i C を耐火性粒子原料として作製される。

この場合は、耐火性焼成粉末 4 は、セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体（成形体 1 の焼成品）そのものを
5 粉砕して作製することができるばかりでなく、セラミックス構造体の製造方法とは別の製造方法（本製造方法と同一の工程あるいは異なる工程）で得られる焼成体を粉砕して作製することもできる。このように耐火性焼成粉末 4 は、成形体 1 の焼成品と略同一の出発原料で製造するようにしたので、採用
10 できる製造方法が広範囲になるというメリットがある。

また好ましくは、耐火性焼成粉末 4 の粒径は 0. 0 5 ~ 1 m m とする。粒径を所定長さに設定することで、耐火性焼成粉末 4 同士の凝集および焼成体への接着を極力抑制することができ、これにより焼成体に接着した粉末 4 を、焼成体の破
15 損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

粒径が 0. 0 5 m m 未満の場合は、粉末同士が凝集し易くなるばかりでなく、焼成体へも接着し易くなるため、取り扱い上の不便さに加えて、焼成体へ接着した粉末の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。また、粒径が 1 m m を越
20 える場合、粉末が成形体 1 へ食い込み易くなるため、焼成体へ接着した粉末 4 の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。

また好ましくは、耐火性焼成粉末 4 は、フロー式粒子像分析によって得られる、下式で示される円形度を 0. 5 以上とする。
25

円形度 = (粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長) / (測定された粒子の周長)

粉末は、円形度の値が小さくなる程細長くなり、成形体に食い込みやすくなる。耐火性焼成粉末 4 の円形度が 0. 5 以

上の場合は、その外形が丸味を帯び、粉末4の成形体1への食い込みにくくなる。これにより焼成体に粉末4が接着した場合でも、その接着力が小さいため、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

- 5 一方、円形度が0.5未満の場合は、粉末4は尖った外形を有しているため、成形体1に食い込みやすくなり、これにより焼成体に接着した粉末を剥離する際、焼成体を破損する虞がある。

- 10 また好ましくは、焼成時において、耐火性焼成粉末4によって構成する層の厚さT（図3参照）を1mm以上とする。

- 15 この条件では、耐火性焼成粉末4の個々の粒子が自在に移動することが可能であるため、成形体1の焼成中の収縮に対しても粉末が自在に追従して、粉末と成形体1との間の熱膨張差緩和効果が大きくなるので、焼成体にクラックが発生するのを阻止することができる。

耐火性焼成粉末4の層の厚さTが1mm未満の場合は、粉末の個々の粒子が自在に移動することが困難で、粉末と成形体1との間の熱膨張差緩和効果が小さくなるため、焼成体にクラックが発生する虞がある。

- 20 さらに好ましくは、耐火性焼成粉末4中の金属珪素の重量組成比を10～30%とする。この場合、焼成中、耐火性焼成粉末からの金属珪素の蒸発が十分な量得られるため、これにより成形体からの金属珪素の蒸発を抑制できる。この結果、焼成体の表面への金属珪素の析出を抑制することができ、ひ
25 いては焼成体の変色を抑制することができる。

耐火性焼成粉末4中の金属珪素の重量組成比が10%未満のときは、粉末からの金属珪素の蒸発量が不足するので、成形体1からの金属珪素の蒸発量が増大して、焼成品の熱伝導率および強度の低下および変色を招く。また、重量組成比が

30%を越えるときは、粉末の成形体1への接着傾向が増大し、焼成体への接着力も増大するので、これにより焼成体へ接着した粉末の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。

5

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10 なお、各実施例、参考例のセラミックス構造体は、焼成工程以外については、次の製造条件を使用した。すなわち、平均粒径50 μ mのSiC原料粉末と、平均粒径5 μ mの金属Si粉末とを8:2で配合し、この粉末100重量部に対して、メチルセルローズ6重量部、界面活性剤2.5重量部、及び水24重量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を作製した。この坏土を押出し成形機を使用して外形4
15 5mm、長さ120mm、隔壁120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/cm²)のハニカム形状に成形した。続いて、得られた成形体を被焼成体として用い、以下の各条件で仮焼成及び焼成を行った。なお、仮焼成は、大気雰囲気中で、400℃の条件で、5時
20 間行い、焼成は、Ar雰囲気中で1450℃の条件で、2時間行った。

25 また、焼成工程で使用する耐火性焼成粉末は、SiC原料粉末と金属Si粉末を所定組成で配合したものを、上述するセラミックス構造体と同様な製造条件で作製して得られた焼成体を粉砕したものを使用した。

<実施例1、2>

使用した耐火性焼成粉末の円形度は0.5~1.00、金属Si重量組成比は10%であった。この耐火性焼成粉末を、その粒径によって、0.01mm未満(参考例1)、0.01

～0.05mm(参考例2)、0.05～0.10mm(実施例1)、0.10～1.00mm(実施例2)、1.00～2.00mm(参考例3)、2.00mm超(参考例4)に分類し、
 5 それぞれの粒径グループを炉材上に層厚さが1.0mmになるように敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で仮焼、焼成を連続して行い、Si結合SiC構造を有するセラミックス構造体を製造した。

得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉末を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、
 10 その結果を表1に示した。

表 1

	粒径	クラック発生率	破損率	変色発生率
参考例 1	0.01mm未満	0%	100%	0%
参考例 2	0.01mm～0.05mm	0%	70%	0%
実施例 1	0.05mm～0.10mm	0%	0%	0%
実施例 2	0.10mm～1.00mm	0%	0%	0%
参考例 3	1.00mm～2.00mm	0%	50%	0%
参考例 4	2.00mm以上	0%	100%	0%

表1から解るように、実施例1、2のものは、クラック、
 15 破損、および変色の各発生率は0%となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

これに対し、参考例1～4のものは、いずれもクラック、
 および変色の各発生率は0%となるが、破損については5
 0%以上の高い発生率を示した。特に参考例1、4のものは、
 20 全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損

が観察された。これは、粒径が 0.05 mm 未満の場合、粉末同士が凝集し易くなるばかりでなく、焼成体へも接着し易くなり、このため取り扱い上の不便さに加えて、焼成体からの粉末の払い落としが困難になるためであり、他方、粒径が

5 1 mm を越える場合、粉末が被焼成体へ食い込み易くなり、このため焼成体からの粉末の払い落としが困難になるためである。

以上のことから、耐火性焼成粉末は、粒径が 0.05 ~ 1 mm の範囲内にある粉末で構成することが好ましいことが理解できる。

10

なお、図 1 に示すような、セラミックス成形板上に成形体を載置し、焼成を行う従来例に比較すれば、参考例 1 及び 4 の場合でも、焼結体と耐火性焼成粉末との接着力は比較的弱く、両者を剥離する際に生じる破損の大きさは小さい。

15 <実施例 3>

使用した耐火性焼成粉末の粒径は 0.05 ~ 1.00 mm、金属 Si 重量組成比は 10 % であった。この耐火性焼成粉末を、その円形度により、0.3 未満 (参考例 5)、0.3 ~ 0.5 (参考例 6)、0.5 ~ 1.00 (参考例 3) に分類した。

20 各円形度グループを炉材上に層厚さ 1.0 mm になるように敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で仮焼、焼成を連続して行い、Si 結合 SiC 構造を有するセラミックス構造体を製造した。

得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉末を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、

25 その結果を表 2 に示した。

表 2

	円形度	クラック発生率	破損率	変色発生率
参考例 5	0.3未満	0%	100%	0%
参考例 6	0.3～0.5	0%	70%	0%
実施例 3	0.5～1.00	0%	0%	0%

表 2 から解るように、実施例 3 のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は 0 % となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

これに対し、参考例 5、6 のものは、いずれもクラック、および変色の各発生率は 0 % となるが、破損については 70 % 以上の高い発生率を示している。特に参考例 5 のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損が観察された。これは、円形度が 0.5 未満の場合には、粉末が尖った外形を有するため、被焼成体へ容易に食い込み、焼成体からの粉末の払い落としが困難になるからである。

以上のことから、耐火性焼成粉末は、円形度が 0.5 以上であることが好ましいことが理解できる。

なお、図 1 に示すような、セラミックス成形板上に成形体を載置し、焼成を行う従来例に比較すれば、参考例 5 及び 6 の焼結体と耐火性焼成粉末との接着力は比較的弱く、両者を剥離する際に生じる破損の大きさは、抑制されていた。

< 実施例 4、5 >

使用した耐火性焼成粉末の円形度は 0.5 ～ 1.00、粒径は 0.050 ～ 1.000 mm、金属 Si 重量組成比は 10 % であった。この耐火性焼成粉末を用いて炉材上に敷設される層厚さが、0.5 mm (参考例 7)、0.8 mm (参考例 8)、1.0 mm (実施例 4)、2.0 mm (実施例 5) にな

るように支持層を形成した。その後、各支持層上に被焼成体を載置して同一条件で仮焼、焼成を連続して行い、S i 結合 S i C 構造を有するセラミックス構造体を製造した。

得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉末を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表 3 に示した。

表 3

	支持層の厚さ	クラック発生率	破損率	変色発生率
参考例 7	0.5mm	100%	0%	0%
参考例 8	0.8mm	50%	0%	0%
実施例 4	1.0mm	0%	0%	0%
実施例 5	2.0mm	0%	0%	0%

表 3 から解るように、実施例 4、5 のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は 0 % となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

これに対し、参考例 7、8 のものは、いずれも破損、および変色の各発生率は 0 % となるが、クラックについては 50 % 以上の高い発生率を示した。特に参考例 7 のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体にクラックが観察された。これは、支持層の厚さが 1 mm 未満の場合は、粉末の個々の粒子が自在に移動することが困難で、粉末と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果が小さくなるためである。

以上のことから、耐火性焼成粉末は、焼成時の支持層の厚さが 1 mm 以上であることが好ましいことが理解できる。

なお、図 1 に示すような、セラミックス成形板上に成形体を載置し、焼成を行う従来例に比較すれば、参考例 7 及び 8 の焼結体のクラックの規模は減少していた。

< 実施例 6、7 >

- 5 使用した耐火性焼成粉末の円形度は 0.5 ~ 1.00、粒径は 0.050 ~ 1.000 mm であった。この耐火性焼成粉末を、その金属 Si 重量組成比によって、0% (参考例 9)、5% (参考例 10)、10% (実施例 6)、30% (実施例 7)、40% (参考例 11)、60% (参考例 12) に分類した。
- 10 それぞれの重量組成比グループを炉材上に層厚さ 1.0 mm になるように敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で仮焼及び焼成を連続して行い、セラミックス構造体を製造した。なお、金属 Si 以外の材料は、焼成中反応が生じないものを用いた。
- 15 そして得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉末を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表 4 に示した。

表 4

	Si 重量組成比	クラック発生率	破損率	変色発生率
参考例 9	0%	0%	0%	100%
参考例 10	5%	0%	0%	60%
実施例 6	10%	0%	0%	0%
実施例 7	30%	0%	0%	0%
参考例 11	40%	0%	80%	0%
参考例 12	60%	0%	100%	0%

表 4 から解るように、実施例 6、7 のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は 0 % となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

- 5 これに対し、参考例 9 ~ 12 のものは、いずれもクラックの発生率は 0 % となるが、参考例 9、10 では破損発生率が 0 % となるが変色について 60 % 以上の高い発生率を示し、参考例 11、12 では変色発生率が 0 % となるが破損について 80 % 以上の高い発生率を示している。特に、参考例 9 (S
10 i 重量組成 : 0 %) のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に変色が観察され、参考例 12 のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損が観察された。これは、金属珪素の重量組成比が 10 % 未満のときは、粉末のみでは、炉内の金属珪素雰囲気不足
15 するので、被焼成体からの金属珪素の蒸発量が増大して表面に金属珪素が析出するためであり、他方重量組成比が 30 % を越えるときは、粉末の被焼成体への接着傾向が増大し、焼成体への接着力も増大して焼成体からの粉末の払い落としが困難になるためである。
- 20 以上のことから、耐火性焼成粉末は、金属珪素の重量組成比が 10 ~ 30 % の範囲内にある粉末で構成することが好ましいことが理解できる。

- 25 なお、図 1 に示すような、セラミックス成形板上に成形体を載置し、焼成を行う従来例に比較すれば、参考例 10 で得られた焼結体の焼結体の変色の度合いは少なく、参考例 11、12 で得られた焼結体の破損の大きさは小さくなっていた。

以上説明したように、本発明のセラミックス構造体の製造方法によれば、焼成体に接着した耐火性焼成粉末の払い落としが容易で、焼成後の焼成品の破損を極力抑制することがで

きるの、歩留まりの向上を図ることができる。また、被焼成体からの金属珪素の蒸発量を抑制することにより、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色を極力抑制して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の劣化

5 を抑制することができる。

また、耐火性焼成粉末は、セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体そのものを粉砕して作製することができるばかりでなく、セラミックス構造体の製造方法とは別の他の製造方法で得られる焼成体を粉砕して作製することもできる。

10 また、耐火性焼成粉末の粒径を0.05～1mmとする場合は、耐火性焼成粉末同士の凝集および焼成体への接着を極力抑制することができ、これにより焼成体に接着した粉末を、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができるので、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および
15 外観上の低下を効果的に防止できる。

さらに、耐火性焼成粉末の円形度を0.5以上とする場合は、耐火性焼成粉末の外形が丸味を帯び、被焼結体への食い込みを抑制できるため、これにより焼成体へ粉末が接着した場合でも、その接着力は小さく、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができるので、最終製品としての
20 セラミックス構造体の品質および外観上の低下を一層確実に防止することができる。

また、耐火性焼成粉末で形成される層の厚さを1mm以上とする場合は、耐火性焼成粉末の個々の粒子が自在に移動することが可能になるため、被焼成体の焼成中の収縮に対しても粉末が自在に追従する。よって、粉末と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果をより高め、焼成体へのクラック発生を効果的に防止できる。最終製品としてのセラミックス構造体の
25 品質および外観上の低下を効果的に防止できる。

- さらに、耐火性焼成粉末中の金属珪素の重量組成比が 10
～ 30 % の場合は、耐火性焼成粉末と焼結体との接着を抑制
しながら、焼成中、耐火性焼成粉末からの金属珪素の蒸発が
十分に得られるため、被焼成体からの金属珪素の蒸発を抑制
5 し、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観
上の低下を効果的に防止できる。

請求の範囲

1. 炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し、混合および混練して坏土を形成する工程と、

- 5 得られた坏土を成形し、成形体を形成工程と、
前記成形体を仮焼成する工程と、

前記仮焼成後の成形体を、金属珪素を含有する耐火性焼成粉末で形成される層の上に載置した状態で、焼成を行う工程とを有するセラミックス構造体の製造方法。

10

2. 請求項1に記載のセラミックス構造体の製造方法において、前記耐火性焼成粉末は、前記焼成で得られる焼成体と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉碎物である。

15

3. 請求項1または2に記載のセラミックス構造体の製造方法において、前記耐火性焼成粉末の粒径は0.05～1mmである。

20

4. 請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックス構造体の製造方法において、前記耐火性焼成粉末は、フロー式粒子像分析により下式で求められるの円形度が0.5以上である：

円形度＝（粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長）
／（測定された粒子の周長）。

25

5. 請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミックス構造体の製造方法において、前記焼成時の前記耐火性焼成粉末で形成される層の厚さは1mm以上である。

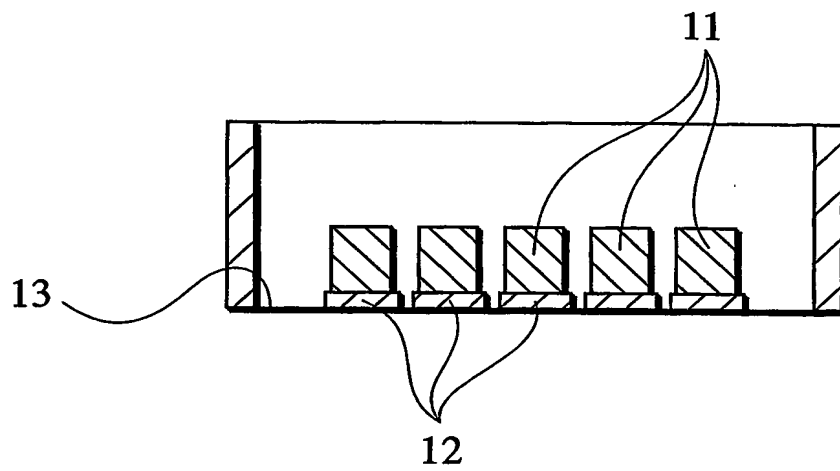
6. 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法において、前記耐火性焼成粉末中の金属珪素の重量組成比は 10 ～ 30 % である。

5

10

1/2

FIG.1



2/2

FIG.2

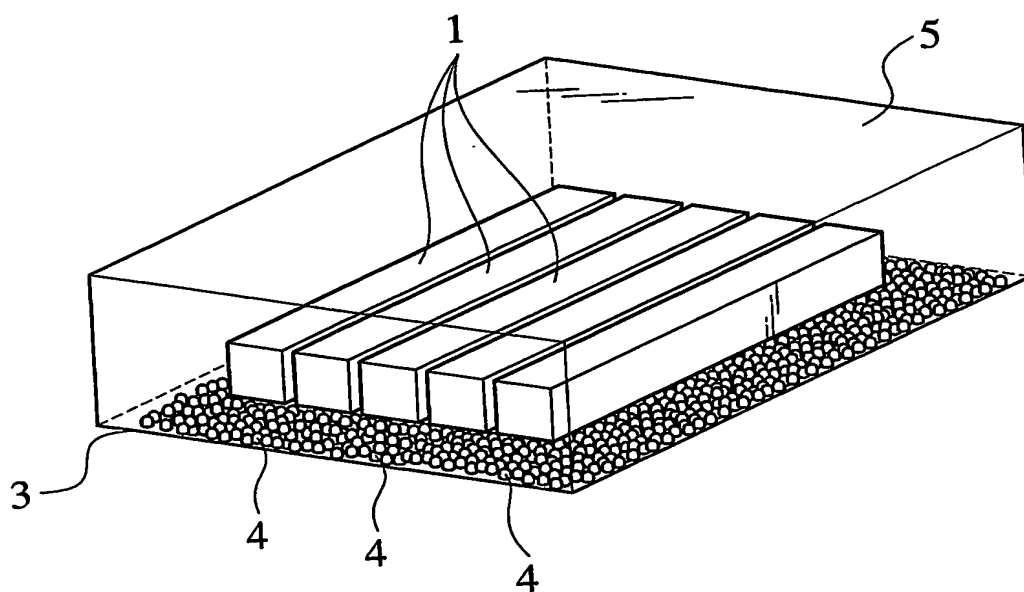
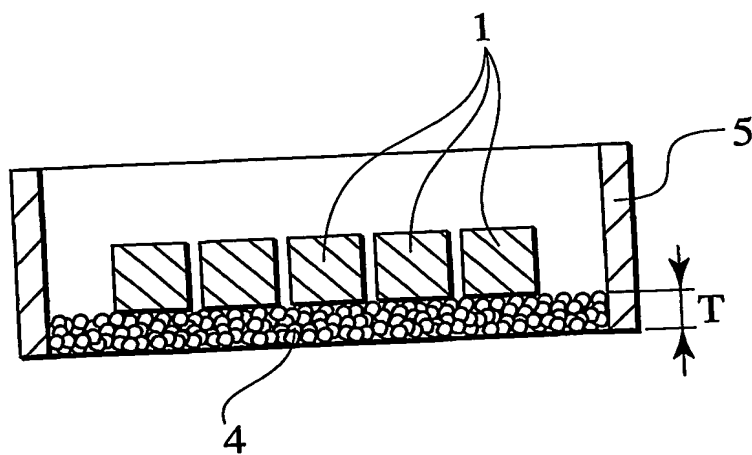


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/16378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/64-35/65, 35/56-35/599

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-232969 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 December, 1984 (27.12.84), Examples Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-201082 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Abstract; Par. Nos. [0037], [0050] & WO 01/79138 A1 & EP 1277714 A1	1-6
A	JP 2001-220240 A (Ibiden Co., Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Par. Nos. [0009] to [0013]; Fig. 1 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C04B 35/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C04B 35/64-35/65 35/56-35/599

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-232969 A (日立化成工業株式会社) 1984. 12. 27, 実施例, 第1図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-201082 A (日本碍子株式会社) 2002. 07. 16, 要約, 段落0037, 段落0050 & WO 01/79138 A1 & EP 1277714 A1	1-6
A	JP 2001-220240 A (イビデン株式会社) 2001. 08. 14, 段落0009-段落0013, 図1 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 03. 2004

国際調査報告の発送日 16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大橋 賢一

4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791